ÜBER

TRINITRO-TOLUOL

UND DAS SOGENANNTE FLÜSSIGE

DINITRO-TOLUOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

HEINRICH BECKER

AUS GROSS-GERAU (HESSEN).

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

DEM ANDENKEN

AN SEINE LIEBE VERSTORBENE

MUTTER

IN

EWIGER DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0155

Die wichtige Stellung, welche jetzt das Toluol, die Toluidine und ihre Nitro-Derivate in der technischen Chemie einnehmen, und die, im Hinblick auf seine Derivate, so wichtige Frage nach der Constitution des Trinitro-Toluol's waren wohl die eigentliche Ursache zur Aufnahme der in dem Folgenden näher zu beschreibenden Arbeit.

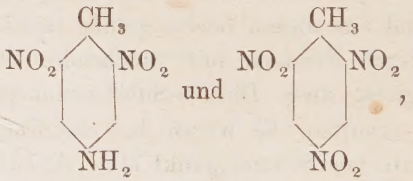
Man hatte schon früher das Toluol durch Destillation des Tolubalsams, daher bekanntlich sein Name, und später aus dem Steinkohlentheer gewonnen, und sofort nach seiner Darstellung mit seiner Nitrirung sich beschäftigt. Rosenstiehl,[1]) Wilbrand,[2]) Cunerth,[3]) Beilstein und Kuhlberg[4]) und noch etlichen andern Forschern war es vorbehalten, die ersten Mono-, Bi- und Tri-nitro-Derivate des Toluol's darzustellen. Mit Leichtigkeit war es gelungen, durch Erhitzen des Toluol's mit Salpetersäure das Ortho- und Para-mono-nitro-Toluol zu erlangen, und aus diesen beiden gelang es zuerst Rosenstiehl[5]) durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure, wie er angiebt, zwei Dinitro-Substitutionsprodukte des Toluol's zu erhalten. Es waren dies eine feste krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 71,5°, deren Constitution als 1. 2. 4 ($CH_3 = 1$) festgestellt wurde, und ein flüssiges

---

[1]) Ann. Chem. phys. (4) 27, 470.
[2]) Ann. 128, 178.
[3]) Ann. 172, 223.
[4]) Ann. 155, 1.
[5]) Ann. Chem. phys. (4) 27, 470.

Isomeres, von dem man annahm, dass seine Nitrogruppen, auf $CH_3 = 1$ bezogen, die 6te und die 2te Stellung einnähmen. Beilstein[1]) vermochte durch Reduktion des Ersteren das Ortho-Nitro-Para-Toluidin $C_6H_3 . \overset{1.}{C}H_3\overset{2.}{N}H_2\overset{4.}{N}O_2$ (77,5° C.) und Curerth[2]) durch Reduktion der flüssigen Modification, wie er glaubte Ortho-Nitro-Ortho-Toluidin vom Schmelzpunkt 94,5° darzustellen.

Wilbrand[3]) und viel später Beilstein & Kuhlberg[4]) hatten das feste Dinitro-Toluol (1. 2. 4 vom Schmelzpunkt 70,5° C.) durch längere Zeit anhaltendes Kochen mit Salpeter-Schwefelsäure weiter nitrirt, und glaubten anfangs bei diesem Process wieder 2 Isomere, das eine vom Schmelzpunkt 82° C. und ein zweites vom Schmelzpunkt 76 bis 82° C., das sie γ-Trinitro-Toluol nannten, erhalten zu haben; es zeigte sich später, dass letztere Modification eine verunreinigte Substanz war, welche in reinem Zustande sich mit dem Trinitro-Toluol (82° C.) als identisch erwies. Aus diesem, bis heute dem einzigen bekannten Trinitro-Toluol (Schmelzpunkt 82° C.) stellten Beilstein und Kuhlberg durch Reduktion mit Schwefelammonium ein Dinitro-Toluidin dar, welches bei 166° C. schmilzt und von welchem sie, wie auch von dem ihm zu Grunde liegenden Trinitro-Toluol die Constitution als:



das heisst als symmetrisches Diorthopara-Trinitro-Toluol und Diortho-nitro-para-Amido-Toluol, annehmen. Es wur-

[1]) Ann. 177, 14.
[2]) Ann. 172, 223.
[3]) Ann. 128, 178.
[4]) Ann. 155, 27.

den später verschiedene Untersuchungen über die Richtigkeit dieser Annahme angestellt, und man beschrieb die Beziehungen des Trinitro-Toluol's zum Trinitro-Benzol als ganz besonders evidente. Allein man kam doch eigentlich nicht viel weiter, da kein direkter Beweis, sondern nur Analogiebeziehungen dafür angeführt werden konnten:

Tiemann[1]) stellte durch 14tägiges Erhitzen von Trinitro-Toluol mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 100° C. die Trinitro-Benzoësäure dar, Paul Hepp verglich die chemischen Eigenschaften des Trinitro-Benzol's und der Trinitro-Benzoësäure, kam jedoch nicht vollständig zu dem erwarteten Resultat der Feststellung der Constitution des Trinitro-Toluol's. Auch die krystallographischen Untersuchungen führten zu Resultaten, welche diese Vermuthungen zu bestätigen schienen: Friedländer glaubte die Stellung der Nitrogruppen im Trinitro-Toluol, gestützt auf seine krystallographischen Untersuchungen des Trinitro-Toluols, der Trinitro-Benzoësäure und des Trinitro-Benzol's, als eine symmetrische bezeichnen zu dürfen. Allein wie gesagt, ein wirklicher Beweis war noch nicht erbracht und erst mit sicherer Feststellung dieser Constitutionsfrage durfte man hoffen, volle Klarheit über verschiedene Homologe und Derivate des Trinitro-Toluol's zu erlangen. Die Aufklärung dieser Frage und die Untersuchung der hierbei eventuell neu entstehenden Substanzen stellte ich mir zur Aufgabe.

Ich hoffte zuerst durch Entamidirung des aus dem Trinitro-Toluol entstehenden Dinitro-Toluidines und durch Ueberführung des auf diese Weise entstehenden neuen Dinitro-Toluol's in die entsprechende Dinitro-Benzoësäure die Stellung der Nitrogruppen im Trinitro-Toluol mit aller Sicherheit feststellen zu können.

Ohne den später zu gebenden näheren Angaben vor-

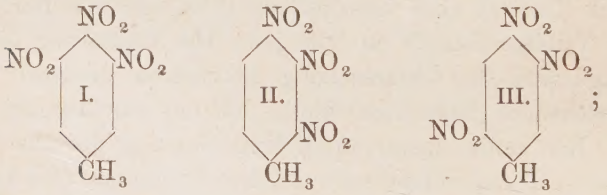
---

[1]) Berl. Ber. III. 324.

greifen zu wollen, gestatte ich mir hier die Bemerkung, dass diese Art der Beweisführung später an für mich momentan unüberwindlichen Hindernissen scheiterte, dass ich jedoch auf viel einfacherem und kürzerem Wege zum angestrebten Ziele gelangte.

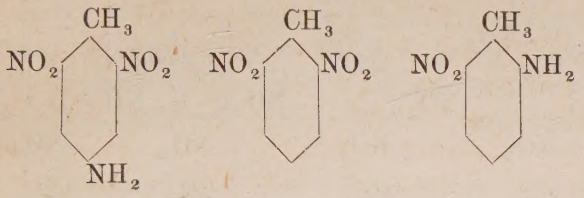
Unterziehen wir zunächst, indem wir die zuerst von mir versuchte Beweisführung durch Darstellung des Dinitro-Toluol's und der entsprechenden Dinitro-Benzoësäure, respektive des aus Ersterem entstehenden Nitro-Toludin's, unserer Betrachtung zu Grunde legen, alle möglichen Strukturfälle für das Trinitro-Toluol und seine Derivate einer genauen Prüfung, so werden wir zu dem Resultate gelangen, dass deren eine ganze Anzahl ist. Da durch graphische Darstellung eine solche Betrachtung erheblich gefördert wird, so sei es mir gestattet, die möglichen Fälle am Benzolsechseck zu zeigen; die bei Beginn der Arbeit schon dargestellt gewesenen Verbindungen werde ich durch Anführung der Schmelzpunkte an der betreffenden Stelle kennzeichnen.

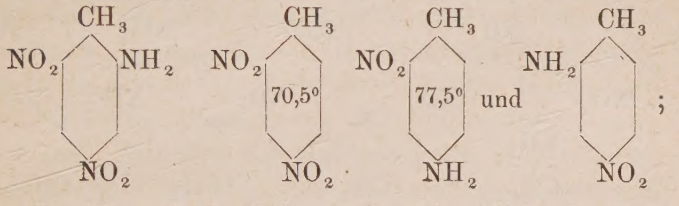
Da das Trinitro-Toluol aus dem 1. 2. 4. Dinitro-Toluol ($CH_3 = 1$) dargestellt wird, so sind folgende drei Strukturfälle für es möglich:



Fall I. ist der von Beilstein angenommene, und hat auch nach der bis jetzt in vielen Fällen nachgewiesenen Gesetzmässigkeit, dass die Methylgruppe in ortho- und para-Stellung orientirt, und dass jede neu eintretende Nitrogruppe zu einer schon vorhandenen, wenn irgend möglich, in meta-Stellung tritt, die grösste Wahrscheinlichkeit für sich. Von diesem I. Fall leiten sich fol-

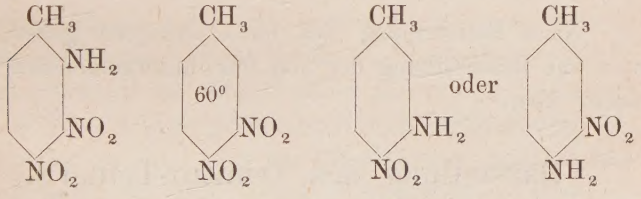
gende Formeln für das Dinitro-Toluidin, respektive Dinitro-Toluol und Nitro-Toluidin ab:

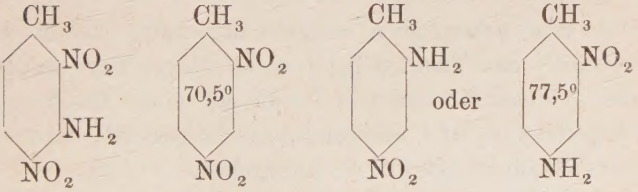
a) 

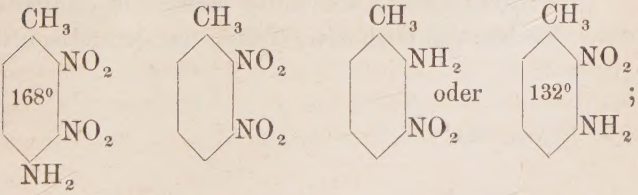
b) 

Der II. und III. Fall wären auch nicht undenkbar, obgleich eine Gruppirung in diesem Sinne nicht in Einklang stände mit manchen bis jetzt sonst gemachten Erfahrungen.

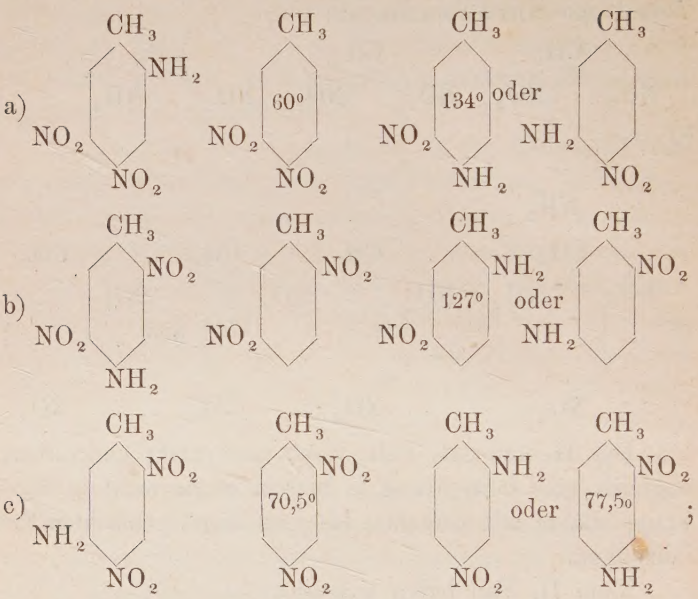
Vom II. Fall leiten sich ab:

a) 

b) 

c) 

Im III. Falle wären abzuleiten:



Nach Feststellumg des oben Gesagten gehen wir nun zur Beschreibung der von mir unternommenen Versuche über.

Darstellung des Trinitro-Toluol's.

Wie schon oben mitgetheilt, hatte zuerst Wilbrand[1]) das Trinitro-Tolol durch einige Tage andauerndes gelindes Kochen von Toluol mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure dargestellt, und seinen Schmelzpunkt bei 82° C. angegeben.

Beilstein und Kuhlberg stellten es ebenfalls dar durch Kochen von Orthonitro-Toluol mit demselben Säuregemische.

---

[1]) Ann. 128, 178.

Für die Versuche, welche ich zu unternehmen vorhatte, war ich einer grösseren Menge rein schmelzenden Trinitro-Toluol's benöthigt, so dass ein mehrere Tage andauerndes Kochen zu umständlich gewesen wäre. Ich versuchte daher mich vermittelst einer andern, einfacheren Darstellungsweise mit dem nöthigen Trinitro-Toluol zu versehen.

250 Grm. Toluol liess ich tropfenweise in ein Gemisch von 500 Grm. conc. Salpetersäure und 500 Grm. rauchender Schwefelsäure einträufeln, und beobachtete dabei eine sehr heftige Reaktion. Allmälig bildeten sich zwei Schichten, wesshalb ich öfters umzuschütteln genöthigt war. Als alles Toluol eingetropft war, erhitzte ich etwa 50 Minuten lang, liess etwas erkalten und goss dann die ganze Masse in Wasser aus. Durch Abwaschen mit Wasser reinigte ich das allmälig erstarrende Dinitro-Toluol von der anhängenden Säure und krystallisirte aus Alkohol um.

Es waren bei diesem Versuche sowohl festes, bei 70,5° C. schmelzendes, als auch sog. flüssiges Dinitro-Toluol entstanden, welche beide ich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol leicht zu trennen vermochte.

60 Grm. des so gewonnenen festen Dinitro-Toluol's (vom Schmelzpunkt 70,5° C.) übergoss ich nun in einer Retorte mit 120 Grm. stärkster Salpetersäure 1,52 spc. Gew. und mit 120 Grm. rauchender Schwefelsäure, und erhitzte schwach. Die Salpetersäure destillirte allmälig über, und da das Nitroprodukt ebenfalls anfing in grösserer Menge überzugehen, so goss ich wieder in Wasser aus. Die sofort erstarrte, durch fortwährendes Umrühren vertheilte Masse befreite ich durch Abwaschen mit reinem und mit kohlensaures Natron haltigem Wasser von der anhängenden Säure und krystallisirte sie aus Alkohol um.

Sofort erhielt ich 86,5% der theoretischen Menge an reinem bei 81° C. schmelzendem Trinitro-Toluol. Der

Rest, welcher noch eine Mischung aus Di- und Trinitro-Toluol war, wurde einfach bei späteren Nitrirungen nochmals mitbehandelt.

Darstellung des 1. 2. 4. 6. Dinitro-p.-Toluidin's

$C_6H_2\overset{1.}{C}H_3\overset{4.}{N}H_2\overset{2.}{N}O_2\overset{6.}{N}O_2$ vom Schmelzpunkt 166° C.

Das reine Trinitro-Toluol reduzirte ich nun nach dem von Tiemann[1]) und von Beilstein[2]) angegebenen Verfahren, indem ich 20 Grm. desselben in einem Kolben mit Alkohol übergoss und dann nach und nach die im Verhältnisse von 3 Mol. H_2S auf 1 Mol. $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$ berechnete Menge wässrigen Schwefelammons eintrug.

Die Masse wurde allmälig immer röther, dunkler und heisser, so dass schliesslich fast ein Kochen enstand und Abkühlung nöthig wurde; dann wurde die Reaktion schwächer, es schied sich Schwefel aus, und Ammoniak entwich. Die braungewordene Masse wurde nun in eine Schale gespült, noch etwas Wasser zugesetzt, auf dem Wasserbade der Alkohol, der überschüssige Schwefelwasserstoff und das Ammoniak verjagt und die zurückbleibende erkaltete Menge filtrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Durch partielles Fällen mit Ammoniak wurde das Dinitro-p.-Toluidin erhalten, und dieses wurde aus Alkohol öfters umkrystallisirt.

Die reinste Portion schmolz bei 166° C. Da bei dieser Art der Reduktion viel Nebenprodukte und Harze

---

[1]) Berl. Ber. III. 218.
[2]) Daselbst XIII. 243.

entstehen, so war das Endresultat dieses Versuches absolut nicht meinen Erwartungen entsprechend; ich erhielt vielmehr sehr wenig und sehr unreines, ungenau schmelzendes Dinitro-p.-Toluidin. — In Folge dessen stellte ich verschiedene Versuche an bis ich fand, dass es am Vortheilhaftesten ist, anstatt wässrigen Schwefelammons alkoholisches Ammoniumsulfhydrat anzuwenden, und die Reaktion nicht in einem Kolben, sondern in einer Porzellanschale vorzunehmen.

Ich richtete daher den Vorgang in folgender Weise ein: 20 Grm. Trinitro-Toluol wurden mit 40 Grm. Alkohol in einer Schale zerrieben, dann wurde die berechnete Menge alkoholischen Ammoniumsulfhydrats zugegeben und dies Gemisch sich selbst überlassen: Die Masse wurde sofort roth; erhitzte sich aber kaum merkbar. Oefteres fleissiges Umrühren mit einem Pistille ist sehr dienlich, da sonst der ausgeschiedene Schwefel das unzersetzte Trinitro-Toluol, oder die schon neugebildeten Dinitro-Toluidinkrystalle umkrustet.

Während des Stehens bilden sich nämlich an der Oberfläche schon eine ganze Menge Krystalle des Reduktionsproduktes und nach etwa $1\frac{1}{4}$ Stunden verläuft die Reaktion fürs blose Auge nicht mehr sichtbar; es bilden sich keine neuen Krystalle mehr, und die Flüssigkeit wird ruhig. Nun wird mit Wasser gefällt, auf dem Wasserbade der übrige Schwefelwasserstoff und das Ammoniak verjagt, und darauf so lange erhitzt, bis nur noch ein kleiner Theil des Alkohols vorhanden ist. Beim Erkalten scheidet sich das Dinitro-p.-Toluidin ab, und die auch hier, aber in viel geringerer Menge, entstandenen Nebenprodukte bleiben im alkoholhaltigen Wasser gelöst. Es wird nun filtrirt, und das Dinitro-p.-Toluidin durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser vom beigemengten Schwefel befreit, die salzsauere Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt.

Auf diese Weise erhielt ich eine bei Weitem bessere Ausbeute als vorher.

Darstellung des 1. 2. 6. Dinitro-Toluols:

$C_6H_3\overset{1.}{C}H_3\overset{2.}{N}O_3\overset{6.}{N}O_3$ vom Schmelzpunkt 61°—61,5° C.

Dies so gewonnene Dinitro-Toluidin suspendirte ich nun in starker Salpetersäure und leitete unter Abkühlen salpetrige Säure, welche ich aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelte, ein. Nachdem die Masse grünliche Farbe angenommen hatte, goss ich sie in heissen Alkohol aus und überliess sie sich selbst, bis sich kein Aldehyd mehr entwickelte; hierauf fällte ich in einem Schütteltrichter mit Wasser und schüttelte mit Aether aus. Letzterer hatte eine dunkelrothe, kaum durchsichtige Farbe angenommen; es war nämlich ausser Dinitro-Toluol auch noch ein Dinitro-Kresol entstanden, welches ebenfalls im Aether gelöst war. Ich trennte beide, indem ich Letzteres durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Ammoniak entfernte. Der Aether wurde abdestillirt, dann auf den Rückstand etwas Wasser gegeben, und mit Wasserdampf destillirt.

Im Destillate waren feine weisse Nädelchen sichtbar, welche sich beim Ausschütteln mit Aether mit Leichtigkeit in demselben lösten und daraus als reines Dinitro-Toluol in schönen compacten Krystallen auskrystallisirten.

Es zeigte sich später, dass es nicht einmal nöthig ist, das Dinitro-Kresol zu entfernen, indem dasselbe durchaus keinen Einfluss auf Art und Menge der Ausbeute ausübt, da es nicht mit Wasserdampf flüchtig ist.

Krystallisationsversuche aus:

Toluol.

Ziemlich leicht löslich. In ziemlich langen primatischen Krystallen.

Benzol.

Zum grössten Theil schon in der Kälte löslich. Ziemlich lange Krystalle mit anscheinend gerader Endfläche. Schmelzpunkt 61°—61,5° C.

Eisessig.

Zum Theil in der Kälte löslich. Schwache Krystallisation in dünnen Nadeln.

Schwefelkohlenstoff.

Leichtlöslich. Kurze prismatische Krystalle mit schiefer Endfläche. Smp. 61° C.

Alkohol.

Leichtlöslich. Schöne, dünne oben zugespitzte Nadeln. Schmelzpunkt 61° C.

Aether.

Leichtlöslich. Lange compakte prismatische Krystalle m. anscheinend schiefer Endfläche. Allotroper Schmpkt. bei 61-61,5° u. bei 67-67,5° C.

Dieses Dinitro-Toluol ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig, und vermöge dieser Eigenschaft sehr leicht rein zu erhalten.

	Gefunden.	Berechnet.
0,3542 Grm. Substanz = 0,6005 Grm. CO_2 =	46,24% C.	46,16% C.
„ = 0,2174 Grm. H_2O =	3,41% H.	3,29% H.
0,3266 Grm. Substanz = $45^{cbctm.}$ N bei 18° C. u. $744^{mm.}$ B =	15,6 % N.	15,38% N.

Darstellung des 1. 2. 6. Nitro-Toluidin's:

$$C_6H_3 . \overset{1.}{C}H_3 . \overset{2.}{N}H_2 . \overset{6.}{N}O_2.$$

3 Grm. 1. 2. 6. Dinitro-Toluol wurden mit 6 Grm. Alkohol verrieben und in einer Schale mit der berechneten Menge Ammoniumsulfhydrat übergossen. Dasselbe wirkte ziemlich langsam ein; nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden wurde die bei der Reduktion des Trinitro-Toluol's schon besprochene Krystallbildung auch hier beobachtet, jedoch in schwächerem Maasse. Sobald die Einwirkung in ein für's Auge unsichtbares Stadium übergegangen war, wurde Wasser zugesetzt, und auf dem Wasserbade erwärmt: Ammoniak und Schwefelwasserstoff entweichen.

Nachdem auf diese Weise ziemlich alles Ammoniak weggegangen ist, muss, da sich Substanz mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, Salzsäure zugesetzt werden, und dann wird weiter eingedampft. Nach dem Erkalten wird filtrirt, die Mutterlauge noch recht weit eingeengt, erkalten gelassen, filtrirt und das Nitro-Toluidin mit Ammoniak als gelblicher Niederschlag gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser wird es in gelblichen Nädelchen, welche bei 91,5—92° C. schmelzen, erhalten. Die unzersetzt gebliebene Substanz ist aus den Rückständen auf den Filtern leicht wieder zu gewinnen.

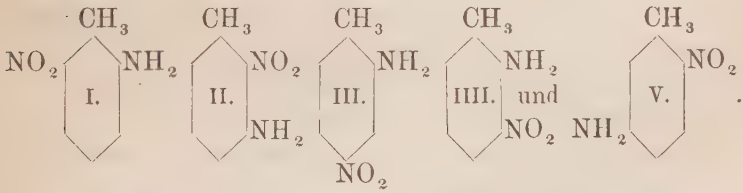
Es scheint hierbei also offenbar das schon früher von Cunerth,[1]) und erst kürzlich wieder von Bernthsen[2]) beschriebene und aus sog. flüssigem Dinitro-Toluol erhaltene Nitro-Toluidin entstanden zu sein. Obgleich Bernthsen in seiner Abhandlung (l. c.) sich die Untersuchung des von ihm dargestellten 1. 2. 6. Nitro-Toluidin's vorbehielt, und obgleich ich glaubte, mein Nitro-Toluidin

---

[1]) Ann. 172, 213.
[2]) Berl. Ber. XV, 3016.

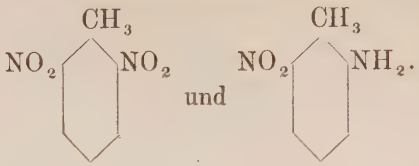
mit dem seinigen identificiren zu dürfen, konnte ich es mir doch nicht versagen, das auf diese Weise erhaltene Nitro-Toluidin nicht blos nach einer Seite hin, sondern auch vermittelst einer Anilidverbindung noch nach einer zweiten Richtung hin festzustellen; ich durfte dies umsomehr, als ich es ja auf ganz anderem Wege erhalten hatte, und Bernthsen seit seiner damaligen Ankündigung bis heute noch kein weiteres Resultat veröffentlicht hat. Ich stellte daher durch Kochen mit Eisessig die Acetylverbindung dar.

Greifen wir nun zurück auf die oben angegebenen Structurfälle, so werden wir vor Allem die Fälle I b, II b und III c als unmöglich streichen müssen, da das aus dem Trinitro-Toluol erhaltene Dinitro-Toluol bei 61 – 61,5° C. schmilzt und nicht wie dasjenige, welches bei Annahme besagter Fälle entstehen müsste, bei 71,5° C. Für das von mir dargestellte Nitro-Toluidin wären aber immerhin noch folgende Structurfälle annehmbar:



Und für das sich daraus ableitende Dinitro-Toluol blieben immerhin noch drei Möglichkeitsfälle gegeben, wovon jedoch nur einer als der wahrscheinlichere zu bezeichnen sein dürfte, während man bezüglich des von diesem Dinitro-Toluol derivirenden Nitro-Toluidin's zunächst die Wahl unter fünf Formeln zu treffen hatte, von denen jedoch auch wieder nur eine sich im Einklang befand mit der so vielfach beobachteten Regelmässigkeit bei der Bildung der Substitutionsprodukte des Benzol's und des Toluol's.

Wahrscheinlich blieben demnach nach diesen Betrachtungen die beiden folgenden Formeln:



Zur Entscheidung dieser Fragen zeigt die Theorie mehrere Wege:

1. Darstellung der Dinitro-Benzoësäure aus dem Dinitro-Toluol.
2. Darstellung des $C_6H_3\overset{1.}{C}H_3\overset{2.}{N}H_2\overset{6.}{N}O_2$ auf irgend einem anderen Wege, und Beweis der Identität mit dem fraglichen Nitro-Toluidin.
3. Darstellung der Trinitro-Benzoësäure und Destillation derselben mit Kalk, um zum entsprechenden Trinitrobenzol zu gelangen.

Ich stellte daher verschiedene „Oxydationsversuche“ an, welche ich in Folgendem kurz beschreiben will.

Analog dem von Hugo Göbel[1]) zur Oxydation seines 1. 3. 5. Dinitro-Toluol's eingeschlagenen Verfahren wurden 3 Grm. des fraglichen Dinitro-Toluol's nebst der berechneten Menge chromsaurem Kali's mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure auf 2 Vol. Wasser) übergossen, und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Da nach etwa 25 Minuten die Chromsäure kaum merkbar angegriffen hatte, wurde noch etwas concentrirte Schwefelsäure zugegeben, und nochmals etwa 30 Minuten lang mit Erhitzen fortgefahren: die Flüssigkeit wurde allmälig roth, immer dunkler und bekam schliesslich einen braungrünen Stich. Weiteres

[1]) Dessen Dissertation Freiburg 1881.

Erhitzen liess keine Veränderung mehr beobachten; beim Erkalten schied sich unzersetzte Substanz ab, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen und Ausschütteln des Destillates mit Aether wieder gewonnen wurde.

Die chromsaure Lösung wurde eingedampft, mit kohlensaurem Natron wieder gelöst, abermals zur Trockne eingedampft und dann mit etwas Salzsäure übergossen. Es stellte sich nun heraus, dass die Chromsäure entweder gar nicht, oder doch nicht in der gewünschten Richtung eingewirkt hatte: Die wiedergewonnene reine Substanz wog 2,8 Gramm.

Wenn Chromsäure in Schwefelsäure nicht einwirkte, so war es vielleicht möglich zur Dinitro-Benzoësäure zu gelangen, indem man die Chromsäure in Eisessig gelöst auf die ebenfalls essigsaure Lösung der Substanz einwirken liess.

1 Grm. Dinitro-Toluol wurde also in wenig Eisessig gelöst, in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben erhitzt, und dann die berechnete Menge Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, eingeträufelt. Nachdem alle Chromsäure eingetragen war, wurde noch längere Zeit erhitzt und, da die Masse grün geworden war, liess ich erkalten, setzte kohlensaures Natron im Ueberschuss zu, und schied die hierbei ausfallende unzersetzte Substanz vermittelst Ausschüttelns mit Aether ab. Ich erhielt die angewendete Menge fast vollständig wieder zurück, und vermochte nicht, aus der übrig bleibenden Masse, nach Abscheiden des Chromoxyd's durch Kochen und Filtriren, im Filtrate durch Neutralisation mit verdünnter Salzsäure Dinitro-Benzoësäure nachzuweisen.

Da also obige Reaktionen vollständig resultatlos blieben, so stellte ich in demselben Sinne mit übermangansaurem Kali einen Versuch an:

Ich erhitzte 1 Grm. Dinitro-Toluol mit der berechneten Menge übermangansauren Kali's unter Zugabe von

wenig Natronlauge etwa 10 Minuten lang am Rückflusskühler unter Umschütteln auf dem Wasserbade.

Da sich beim Erkalten wieder etwas unzersetzte Substanz abschied, so filtrirte ich dieselbe ab und versuchte die etwa entstandene Dinitro-Benzoësäure mit Salzsäure auszuscheiden. Ich beobachtete hierbei jedoch eine starke Kohlensäureentwicklung, welche, da die verwendete Natronlauge von Kohlensäure frei war, nicht von derselben herrühren konnte. Die Vermuthung, dass das verwandelte Dinitro-Toluol zu Kohlensäure unter Entwicklung von salpetriger Säure verbrannt sei, lag sehr nahe, und wurde durch eine Prüfung mit Jodkali und Stärkelösung bestätigt.

Nun versuchte ich mit Ferridcyankalium ein günstiges Resultat zu erlangen, was mir jedoch auch nicht gelang.

Die eben beschriebenen Versuche konnte ich nicht zum Beweise meiner Annahme, dass in dem Trinitro-Toluol respective dem aus ihm entstehenden Dinitro-Toluol die Nitrogruppe in den Stellungen 2. 4. und 6. respective 2. und 6. ($CH_3 = 1$) ständen, verwenden, ich musste daher versuchen, wenn auch auf einem kleinen Umwege zu dem gewünschten Resultate zu gelangen, und dieser Weg war die Darstellung eines Nitro-Toluidin's, aus Ortho-Toluidin, in welchem die Nitrogruppe die Stellung 6. einnahm.

Zu diesem Behufe benutzte ich die Erfahrung, welche v. Herff[1]) gelegentlich seiner Arbeiten machte, dass nämlich eine, in die Amidgruppe eines Toluidin's eingeführte, Phtalylgruppe eine neu eintretende Nitrogruppe in Meta-Stellung zu der Amidgruppe orientire. Ich durfte mithin erwarten, aus dem Ortho-Toluidin auf diese Weise

[1]) Dessen Dissertation. Göttingen 1882.

das Paranitro-Orthoamido-Toluol $C_6H_3\overset{1.}{C}H_3\overset{2.}{N}H_2\overset{4.}{N}O_2$, oder das Orthonitro-Orthoamido-Toluol $C_6H_3\overset{1.}{C}H_3\overset{2.}{N}H_2 . \overset{6.}{N}O_2$, oder beide zugleich zu erhalten. Die Darstellungsweise des Letzteren auf diesem Wege wäre neu, und Ersteres ist überhaupt noch gar nicht bekannt.

Darstellung von Phtalyl- und Phtalyl-Nitro-Toluid.

Das Toluid wurde einfach durch Erhitzen von Ortho-Toluidin mit Phtalsäureanhydrid dargestellt und zur Reinigung das Produkt zuerst mit Wasser ausgelaugt, und dann aus Benzol und Eisessig umkrystallisirt. Aus Alkohol krystallisirt es in Nadeln und schmilzt bei 180 bis 180,5° C.

Beim Eintragen in Salpetersäure von 1,52 sp. Gew. löste es sich mit Leichtigkeit schon in der Kälte auf. Trägt man daher Phtalyl-o-Toluid in eine gewisse Menge Salpetersäure so lange, als es sich noch löst, ein, so erhält man beim Ausgiessen in Wasser das Phtalyl-Nitro-o-Toluid. Dieses wird durch Abspülen mit Wasser und verdünntem kohlensaurem Natron und durch später folgendes Decken mit Aether gereinigt, und aus Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet kurze, durchsichtige Krystalle, welche zunächst noch keinen constanten Schmelzpunkt zeigen, nämlich von 176° anfangend bis 232° C. schmelzen. Nach dem Umkrystallisiren aus viel absolutem Alkohol fallen jedoch die eben beschriebenen schönen Krystallnädelchen aus, welche sehr schwer in Alkohol löslich sind und constant bei 232° C. schmelzen.

Dieser Umstand findet nach meiner Ansicht und Beobachtung bei Ausführung des Versuches wohl in Folgendem seine Erklärung. Nitrirt man das Phtalyl-o-Toluid in kalter Salpetersäure von 1,52 sp. Gew. und sättigt man diese Salpetersäure nicht vollständig mit Phtalyl-o-Toluid, so entsteht vorwiegend oder allein die bei 232° C. schmelzende Nitroverbindung, welche die Nitrogruppe in Parastellung zum Methyl enthält; nitrirt man aber mit verdünnter Säure und dann natürlich unter Erwärmen, so entsteht neben dieser p.-Verbindung noch ein anderes Nitroderivat und zwar in vorwiegender Menge, welches die Nitrogruppe in Orthostellung zum Methyl enthält. Ich bin überzeugt, dass wir durch verschiedene Abänderungen der Versuchsbedingungen im Stande sein werden, die Art der Ausbeute zu reguliren. Die Verfolgung dieser interessanten Thatsache habe ich nicht unternommen, weil Herr Prof. Staedel sich die Weiteruntersuchung des Phtalyl-Nitro-o-Toluid's und seiner Derivate bei mir vorbehalten hat.

Diese kurze Bemerkung hätte ihren Zweck erreicht, wenn sie vielleicht gleichzeitig ein Fingerzeig wäre für die Nitrirung der Benzoësäure, bei welcher bekanntlich gerade die für die Technik wichtigsten Nitrobenzoësäuren bis jetzt nur in geringster Menge erhalten werden können.

Darstellung der Nitro-Toluidine aus Phtalyl-Nitro-o-Toluid.

Die Nitro-Toluidine wurden aus der erwähnten nitrirten Phtalylverbindung einfach durch Verseifung erhalten, indem dieselbe mit alkoholischem Ammoniak in Bombenröhren eingeschlossen und etwa 4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt wurde. Die Verseifung geht jedoch erst

bei längerem Erhitzen auf 120—130° C. vollständig vor sich. Das entstandene phtalsaure Ammoniak scheidet sich sehr langsam beim Erkalten aus, es ist desshalb unbedingt nöthig, die Röhren vor dem Entleeren erst längere Zeit stehen zu lassen, um die Abscheidung zu einer vollständigen werden zu lassen.

Den ganzen Röhreninhalt spülte ich nun mit Alkohol auf ein Filter und zog die entstandenen Nitro-Toluidine durch Uebergiessen und Verrühren mit Alkohol aus, alsdann verdampfte ich den Alkohol wieder, und krystallisirte den Rückstand aus Wasser um; derselbe ist nicht zu schwerlöslich darin und man erhielt aus dieser Lösung zunächst lange gelbe Nädelchen; da jedoch der Substanz noch etwas Phtalsäure anhing, so wurde nochmals in Salzsäure gelöst, in einem Schütteltrichter mit Natronlauge im Ueberschuss gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer wurde zum Theil wieder abgetrieben, und aus dem Rückstand krystallisirten sehr schöne flache Tafeln des $C_6H_3\overset{1.}{C}H_3\overset{2}{N}H_2\overset{4.}{N}O_2$, welche bei 105—108° C. schmelzen, und daneben die kleinen Nädelchen des Ortho-nitro-Orthotoluidin's $C_6H_3 . \overset{1.}{C}H_3 . \overset{2.}{N}H_2 . \overset{6.}{N}O_2$ vom Schmelzpunkt 91,5° C. Beide sind jedoch in allen Lösungsmitteln fast gleich löslich und daher schwierig von einander zu trennen.

Auch ein Versuch, sie durch Krystallisiren aus Chloroform von einander zu trennen, aus welchem sie anscheinend in ganz charakteristischen Formen krystallisiren, missglückte, da beide Formen zu eng mit einander verwachsen waren. Die Schmelzpunktsbestimmungen führte ich mit schön ausgebildeten mechanisch ausgelesenen Krystallen aus.

Beweis, dass aus dem nitrirten Phtalyl-o-Toluid in der That *zwei* Nitro-Toluidine entstehen.

Dass meine Vermuthung in Betreff des Entstehens der zwei Nitro-Toluidine aus dem Phtalyl-Nitro-o-Toluid durch die Art der Krystallisation und durch die Bestimmung des Schmelzpunktes erheblich an Wahrscheinlichkeit gewann, brauche ich nicht besonders hervorzuheben, es durfte mir aber die Constatirung dieser beiden Thatsachen nicht zum Beweise genügen, da es ja immerhin möglich war, dass das eine niedriger schmelzende Präparat eine verunreinigte Modification der höher schmelzenden Substanz war.

Ich stellte vorerst das Vorhandensein der Paraverbindung in dem Gemisch der Nitro-Toluidine, wie folgt, fest:

0,99 Grm. des Gemisches übergoss ich mit wenig Alkohol und leitete dann etwa 9 Minuten lang salpetrige Säure unter gutem Abkühlen ein, wobei sich hellgelbe Krystalle abschieden. Alsdann gab ich nochmals etwa das gleiche Volumen, wie vorher, an heissen Alkohol zu und erhitzte am Rückflusskühler im Wasserbade; es entwickelte sich Aldehyd und auf Zusatz von Wasser trat starker Geruch nach Nitro-Toluol auf.

Das etwa entstandene Nitro-Kresol wurde durch Auflösen in Aether und Ausschütteln mit Ammoniak entfernt, die ätherische Lösung dann noch mit Salzsäure ausgeschüttelt, um vielleicht unzersetztes Nitro-Toluidin zu entfernen, und dann wurde der Aether verdunstet. Es blieb eine braune, wenn auch schwer so doch allmälig erstarrende Masse zurück, welche in Kältemischung ziemlich fest wurde. Diese fest gewordene Masse wurde zwischem kaltem Filtrirpapier abgepresst und der feste

Rückstand zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Hieraus schossen schöne farblose Krystalle von Para-nitro-Toluol, bei 54° C. schmelzend, an.

Um nun die Gegenwart von Ortho-nitro-Ortho-Toluidin respective Ortho-nitro-Toluol zu beweisen, versuchte ich auf folgende Weise Letzteres in Ortho-Oxybenzoësäure oder Salicylsäure überzuführen.

Aus dem zum Abpressen verwendeten Filtrirpapiere wurden die braunen Flecken ausgeschnitten, in eine Allonge gebracht und am Rückflusskühler mit Aetherdampt ausgezogen. Der Aether wurde abdestillirt und abgeblasen und das Gewicht des Rückstandes mit 0,33 Grm. bestimmt. Dieses Gemisch reduzirte ich mit Zinn und Salzsäure unter zeitweisem Erwärmen, filtrirte sobald alle Substanz gelöst war und versetzte mit Natronlauge. Die ganze Masse wurde nun einer, $1\frac{1}{4}$ Stunden langen Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, die ersten Tropfen des Destillates waren trübe, und alle folgenden wasserhell, die Trübung verschwand beim Hinzukommen von mehr Wasser bald wieder.

Das Destillat, etwa 650$^{cbctm.}$, wurde nun mit circa 70$^{cbctm.}$ verdünnter Schwefelsäure versetzt (die Masse reagirte alsdann sauer) und etwa 2,5 Grm. salpetrigsaures Kali in wässriger Lösung eingetragen; Abkühlen war nicht nöthig.

Nach einigen Minuten nahm die Flüssigkeit einen bräunlichen Schimmer an, welcher immer stärker wurde, sobald ich Wasserdampf einleitete und schliesslich noch dazu direkt erhitzte.

Sobald die Masse die rothe Farbe angenommen hatte, ging ein gelbbraunes Destillat über, welches schon den den Kresolen eigenthümlichen Geruch zeigte. Allmälig wurde die Farbe desselben immer heller, und als nach etwa 15 Minuten nur noch helles Wasser überdestillirte, unterbrach ich die Destillation und schüttelte das Destillat

mit Aether aus. Letzterer wurde sofort wieder verdunstet, die Kresole in einer silbernen Schale getrocknet und gewogen; sie hatten ein Gewicht von 0,055 Grm.

In diese Schale wurde etwa 1 Grm. festes Aetzkali und ca. 1 cbctm. Wasser gegeben und, als sich eine beträchtliche Menge des Aetzkali's gelöst hatte, wurde erhitzt, bis die ganze Masse ruhig schmolz. Die Schmelze löste ich in Wasser, schüttelte mit Aether aus, um die eventuell entstandenen Harze zu entfernen, und zersetzte die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in gelöst bleibendes schwefelsaures Natron und frei werdende Salicyl- respective Para-Oxybenzoësäure. Die beiden Letzteren wurden durch Ausschütteln mit Aether weggenommen, der Aether verdunstet, und so erhielt ich, 0,0025 Grm. einer Mischung von Salicylsäure und Paraoxy-Benzoësäure. Vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Chloroform wären dieselben leicht zu trennen gewesen, es war dies jedoch nicht nöthig, da ja die Anwesenheit des Para-nitro-Toluol's schon früher constatirt worden war und ja bei diesem Schmelzen ausser Salicylsäure so gut wie immer Paraoxy-Benzoësäure entsteht.

Ich löste den Rückstand einfach in etwas Wasser auf, versetzte mit Eisenchlorid und erhielt damit die für die Salicylsäure so charakteristische violette Färbung.

Somit hatte ich definitiv festgestellt, dass aus Phtalyl-Nitro-o-Toluid zwei isomere Nitro-Toluidine entstehen.

Da nun die im Vorstehenden beschriebenen Versuche nicht von dem gewünschten Resultate begleitet waren, so machte ich den Versuch, das Trinitro-Toluol in die entsprechende Trinitro-Benzoësäure überzuführen. Ich konnte hierzu die von Tiemann und Judson[1]) ge-

[1]) Berl. Ber. III. 224.

machten Angaben verwenden; dieselben hatten zuerst die Trinitro-Benzoësäure durch Einschliessen des Trinitro-Toluol's mit rauchender Salpetersäure in einer Röhre und durch 14tägiges Erhitzen derselben auf 100° C. dargestellt.

Die Annahme, dass bei Anwendung höherer Temperatur in kürzerer Zeit derselbe Erfolg erzielt würde, hatte die grösste Wahrscheinlichkeit für sich, und daher erhitzte ich das Trinitro-Toluol mit etwa dem zehnfachen Gewichte rauchender Salpetersäure zuerst drei Stunden lang auf 120° C., dann drei Stunden auf 150° C. und schliesslich hatte die Salpetersäure augenscheinlich erst bei 180° C. eingewirkt, denn die ganze Masse war grün geworden. Bei einem späteren Versuche mit einer neuen rauchenden Salpetersäure trat dieser Umstand erst nach dreistündigem Erhitzen auf 200—210° C. ein.

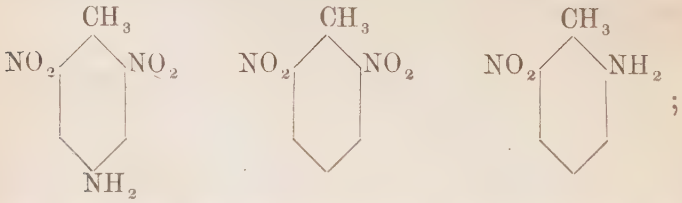
Beim Oeffnen der Röhre, in welcher ein sehr starker Druck war, leitete ich die ausströmenden Gase durch Kalkwasser und constatirte so die Anwesenheit von Kohlensäure. Dann goss ich in etwa die dreifache Wassermenge aus, konnte jedoch keinen auffallenden Niederschlag von vielleicht unzersetzter Substanz bemerken. Nach Angabe Tiemann's[1]) erhitzte ich nun vorsichtig auf dem Wasserbade, und als mir die Masse weit genug eingedampft schien, liess ich erkalten. Aus der erkalteten Flüssigkeit schieden sich farblose Krystallnadeln ab, welche ich auf einem Filter sammelte, mit reinem Wasser abwusch, und mit kohlensaurem Natron übergoss, um das Natronsalz der vielleicht entstandenen Trinitro-Benzoësäure zu erhalten.

Die Krystalle lösten sich jedoch nicht, in Folge dessen ich sie wieder abspülte, trocknete und ihren Schmelzpunkt bestimmte; sie schmolzen bei 121—122° C., während die erwartete Trinitro-Benzoësäure bei 190° C. schmelzen soll.

[1]) (l. c.)

Auf Grund der nachgewiesenen freien Kohlensäure vermuthete ich, dass wohl die Trinitro-Benzoësäure entstanden war, dass sich diese jedoch bei der hohen Temperatur und dem starken Drucke in Kohlensäure und Trinitrobenzol umgesetzt habe resp. dass unter dem Einfluss der Salpetersäure Tetranitrobenzol entstanden sei. Beim Vergleich der für Trinitro-Benzol angegebenen Krystallbeschreibung mit den von mir erhaltenen Krystallen, sowie beim Vergleiche der Schmelzpunkte fand ich, dass alle diese Eigenschaften der beiden Substanzen übereinstimmten.

Hatte ich hier das symmetrische 1. 3. 5. Trinitro-Benzol bekommen, so waren alle hierher bezüglichen Fragen auf einmal gelöst, und mit Leichtigkeit zu beantworten, denn wenn das symmetrische Trinitro-Benzol aus Trinitro-Toluol entstand, so mussten die Nitrogruppen von Letzterem ebenfalls die symmetrische Gruppirung einnehmen; und dann war auch die Constitution des Dinitro-Toluidin's (166° C.) und des hieraus entstehenden Dinitro-Toluol's resp. Nitro-Toluidin's festgestellt: Es war ferner bewiesen, dass bei der Reduktion des Trinitro-Toluol's zuerst die zum Methyl in Parastellung stehende Nitrogruppe reduzirt wurde, und für diese drei Substanzen mussten dann folgende drei Strukturformeln sich ergeben:



denn wäre eine andere Nitrogruppe reduzirt worden, so hätte bei der Entamidirung des Di-nitro-Toluidin's das bei 70,5° C. schmelzende gewöhnliche 1. 2. 4. Dinitro-Toluol entstehen müssen; das Meinige schmolz aber, wie gesagt, constant bei 61—61,5° C.

Um mir nun Aufklärung zu verschaffen, ob wirklich bei der Oxydation meines Trinitro-Toluol's ein Trinitro-Benzol entstanden war, oxydirte ich einen Theil (0,3 Grm.) der entstandenen fraglichen Substanz mit einer wässrigen Lösung von 1 Grm. Ferridcyankalium und 0,5 Grm. reiner Soda: Nach längerem Erhitzen hatte sich Alles gelöst und die rothe Lösung wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben blieb ein gelber Rückstand, welcher mit Aetzkali die chrakteristische Farbe der Pikrinsäure lieferte. Ausserdem löste ich einen kleinen Theil des zu untersuchenden Körpers in wenig heissem Alkohol und setzte einen Tropfen Anilin zu. Nach dem Erkalten krystallisirten die schönen rothen Nädelchen der Anilinverbindung des Trinitro-Benzol's aus; bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zerflossen sie bei 124° C. Paul Hepp[1]) gibt 123—124° C. an.

Endlich wurde eine Elementaranalyse ausgeführt, die folgendes Resultat ergab:

0,132 Grm. Substanz	Gefunden:	Berechnet:
= 0,1918 Grm. CO_2 =	39,47% C.	39,43% C.
= 0,0344 Grm. H_2O =	1,49% H.	1,40% H.

Für die Stickstoffbestimmung reichte das vorhandene Präparat nicht mehr aus.

Somit ist die Frage bezüglich der Constitution des Trinitro-Toluol's vom Schmelzpunkt 82° C. dahin zu beantworten, dass die Nitrogruppen, auf Methyl gleich 1 bezogen, am Benzolkerne in symmetrischer Weise vertheilt stehen.

---

[1]) Berl. Berl. XIII. 2346.

Mit der Lösung dieser eben behandelten Frage warf sich jedoch direkt eine zweite auf: wie in der geschichtlichen Einleitung schon angeführt wurde, hatte Rosenstiehl[1]) bei der Nitrirung des Ortho- oder Para-mononitro-Toluol's 2 isomere Dinitroprodukte erhalten. Die Constitution der einen festen Modification war vermöge ihrer Entstehungsweise sowohl aus Ortho- als aus Paranitro-Toluol festgestellt; die Constitution der zweiten Verbindung jedoch wurde als 1. 2. 6. angegeben, weil aus ihr neben dem Paranitro-Orthotoluidin noch ein zweites Nitro-Orthotoluidin erhalten wurde, welches man als Orthonitro-Orthotoluidin angesprochen hatte. Die Analysen gaben auf Dinitro-Toluol stimmende Zahlen, und Rosenstiehl bezeichnete somit einfach die von ihm dargestellte Substanz als flüssiges 1. 2. 6. Dinitro-Toluol.

Wenn ich nun aus Trinitro-Toluol eine schöne krystallisirende, vermöge aller ihrer Eigenschaften sich als rein erweisende Substanz erhielt, die ich auf Grund der Analyse und ihrer Entstehungsweise ebenfalls als v. s. 1. 2. 6. Dinitro-Toluol bezeichnen musste, so trat an mich die Frage heran: Was ist dann das sog. flüssige Dinitro-Toluol für eine Substanz? Ist es eine reine Verbindung, oder ein Gemisch, und in letzterem Fall, aus welchen Substanzen ist es zusammengesetzt?

Für letztere Hypothese sprachen verschiedene Verhältnisse: der Geruch nach Orthonitro-Toluol, die Beschaffenheit der Substanz selbst, ihr Aussehen und ihre Entstehungsweise.

Das flüssige Dinitro-Toluol, wie es beim Nitriren des Orthonitro-Toluol's mit rauchender Salpetersäure entsteht, ist ein braunes Oel und enthält, wie Rosenstiehl, Cunerth und Bernthsen angegeben, immer eine Menge festen Dinitro-Toluol's (70,5° C.) beigemengt.

[1]) Ann. Chem. phys. (4) 27, 470.

Bernthsen[1]) und Cunerth[2]) reduzirten dieses Oel, und stellten daraus die Nitro-Toluidine des 1. 2. 4. und des 1. 2. 6. Dinitro-Toluol's dar; man war der Ansicht, dass das 1. 2. 6. Dinitro-Toluol, damals in reinem Zustande natürlich noch nicht bekannt, eine flüssige Substanz sei, und das 1. 2. 4. Dinitro-Toluol (70,5° C.) in sich aufgelöst enthalte. Das eine Nitro-Toluidin (vom Schmelzpunkt 77,5° C.) war eben aus dem beigemischten Dinitro-Toluol (70,5° C.) entstanden, das zweite schmolz bei 91,5° C. und war, nach Ansicht Bernthsen's, das schon von Cunerth als bei 94,5° C. schmelzend beschriebene Nitro-Toluidin aus dem eigentlichen reinen 1. 2. 6. Dinitro-Toluol.

Diese Thatsache, mit den von mir erlangten Resultaten zusammengenommen, beweist, dass das dem 1. 2. 6. Nitro-Toluidin vom Schmelzpunkt 91,5° C. zu Grunde liegende Dinitro-Toluol nicht wohl die flüssige Form des sogenannten flüssigen Dinitro-Toluol's bedingen kann, sondern es war zu erwarten, dass in dem Letzteren ausser den beiden festen Dinitro-Toluolen noch eine andere flüssige Substanz enthalten sei.

Da mir nun, von früheren Versuchen herrührend, in Darmstadt noch eine Quantität sog. flüssiges Dinitro-Toluol zur Verfügung stand, welches schon lange Zeit durch Ausfrieren im Eisschranke und in Kältemischung, so weit als thunlich von beigemengter fester Substanz befreit war, so liess ich mir dasselbe, durch Herrn Professor Dr. Claus dazu veranlasst, von dort übersenden, und unterwarf es einer genauen Untersuchung.

---

[1]) Berl. Ber. XV. 3016.

[2]) Ann. 172, 222.

Untersuchung des sog. flüssigen Dinitro-Toluol's.

Zunächst machte ich einen Oxydationsversuch mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung, und konstatirte durch Nachweis der Diorthonitro-Benzoësäure die Anwesenheit des 1. 2. 6. Dinitro-Toluol's; da sich die Dinitro-Benzoësäure beim Erhitzen in m-Dinitro-Benzol vom Schmelzpunkt 87° C. zersetzt hatte, so führte ich Letzteres vermittelst Reduktion mit Zinn und Salzsäure in das Meta-Phenylendiamin über.

Nun unterwarf ich den Rest von ca. 75 Grm. des Oels einer fraktionirten Destillation mit Wasserdampf.

Zuerst gab ich verhältnissmässig viel Wasser in den Destillationskolben und leitete Wasserdampf ein, ohne direkt zu erhitzen: ich erhielt so ein gelbes Oel, welches ich abschied und über Chlorcalcium trocknete. Dann gab ich weniger Wasser in das Destillationsgefäss und erhitzte direkt. Im Destillate befanden sich noch einige Spuren des oben erwähnten Oeles, und nach einigem Stehen erstarrte dieses allmälig und es schieden sich schöne Krystallnadeln aus dem trüben Destillationswasser ab. Diese Krystalle wurden durch Abpressen vom anhängenden Oele befreit, aus Aether und Alkohol umkrystallisirt und liessen sich, mechanisch von einander getrennt, vermittelst ihrer Schmelzpunkte als 1. 2. 4. (70,5° C.), und 1. 2. 6. (61,5° C.) Dinitro-Toluol, vermischt mit noch etwas Trinitro-Toluol (82° C.), erkennen. Im Destillationskolben war noch ein Rückstand, welcher durch weit genug gehende Destillation von ihm noch anhängenden Oele befreit, und in heissem Alkohol gelöst, hieraus in schönen, hellen, starken Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 82° C. anschoss; es war dies ebenfalls Trinitro-Toluol.

Das zuerst überdestillirte und über Chlorcalcium getrocknete Oel destillirte ich nun, es ging bei 223° C. vollständig über, und daher sowie aus seinem ganz charakteristischen starken Geruche zog ich den Schluss, dass hier ein Orthonitro-Toluol vorliege. Diese Vermuthung wurde bestätigt durch die Reduktion des Oels. Das Reduktionsprodukt, ebenfalls ein Oel, zeigte die von Rosenstiehl und von Lorenz für das Ortho-Toluidin als charakteristisch angegebenen Reaktionen. Hierdurch war der Beweis für Anwesenheit von Orthonitro-Toluol erbracht.

Mithin hatte die von Herrn Prof. Dr. Claus und von mir gehegte Vermuthung in schönster Weise ihre Bestätigung gefunden. Das seither als flüssiges Dinitro-Toluol bezeichnete Präparat ist ein Gemisch aus vier Substanzen, nämlich aus: Trinitro-Toluol, 1. 2. 4. und 1. 2. 6. Dinitro-Toluol und aus Mono-Orthonitro-Toluol; wir müssen es daher aus den chemischen Lehrbüchern streichen, und an seine Stelle das von mir zuerst rein dargestellte v. s. 1. 2. 6. Dinitro-Toluol vom Schmelzpunkt 61—61,5° C. und von allen oben angegebenen Eigenschaften setzen.

Ziehen wir nun die Thatsache, dass frühere Forscher, wie Rosenstiehl, Cunerth und Bernthsen nicht schon vor mir, trotz ihrer Untersuchungen, zu demselben Resultate wie ich gelangten, in nähere Betrachtung, so sei vor Allem erwähnt, dass Rosenstiehl nur die Analyse und Entstehungsweise des Oels untersucht hat. — Er nitrirte Nitro-Toluol, welches 13,8% der Para- und 86,2% der Ortho-Verbindung enthielt mit Salpetersäure von 1,49 spez. Gewicht.

Einmal wandte er die zehnfache Menge Salpetersäure an und bekam, wie sich leicht berechnen lässt, 52,2% des sog. flüssigen Dinitro-Toluol's; bei einem zweiten Versuche wendete er jedoch nur die vierfache Menge Salpetersäure an, und erhielt 81,2% der flüssigen Verbindung.

Letztere Thatsache wird wohl dadurch leicht ihre Erklärung finden, dass bei Anwendung von weniger Säure auch soviel weniger Orthonitro-Toluol weiter nitrirt wurde und desshalb wieder umsomehr eventuell entstandenes Dinitro- resp. Trinitro-Toluol aufgelöst wurde.

Cunerth reduzirte das Rosenstiehl'sche flüssige Dinitro-Toluol durch Decken desselben mit starkem Weingeist und mit concentrirtem Ammoniak und Einleiten von Schwefelwasserstoff. Er erhielt so zwei Nitro-Toluidine, welche er durch die Benzoylverbindungen trennte. — Cunerth erwähnt in seiner Abhandlung,[1]) dass die eine Benzoylverbindung äusserst schwierig zu reinigen war, da ihr ein Oel hartnäckig anhing: Nun dieses Oel war offenbar unreduzirtes Orthonitro-Toluol, oder dessen Reduktionsprodukt, das flüssige Ortho-Toluidin. Dass ihm das Trinitro-Toluol keine Schwierigkeiten beim Reinigen seiner Nitro-Toluidine machte, könnte dadurch erklärt werden, dass seinem Ausgangspräparate überhaupt kein Trinitro-Toluol beigemengt war, da seine Säure (er verwandte rauchende Salpetersäure), in welche er Toluol einträufeln liesse, wahrscheinlich nicht concentrirt genug war, um es entstehen zu lassen; jedoch hing dieser Umstand auch noch von der Art und Dauer des Eintragens sowohl, als auch von der Stärke und Dauer des Erhitzens ab.

Sollte aber bei seiner Nitrirung dennoch sich Trinitro-Toluol gebildet haben, so wäre der Umstand, dass er es nicht bemerkte, immerhin auf Grund meiner Beobachtungen leicht zu erklären, da er, gelegentlich der Reduktion, nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffes die gesammte Flüssigkeit noch 24 Stunden stehen liess. Ich habe nämlich beobachtet, dass sich das Dinitro-Toluidin bei der Reduktion des Trinitro-Toluol's mit alkoholischem Ammoniumsulfhydrat schon nach $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunden in Krystallen,

[1]) Ann. 172, 224.

ähnlich denen des Schwefels, abscheidet, und somit wäre die Möglichkeit geboten, dass, wenn Cunerth bei seinem Versuche Dinitro-Toluidin erhalten hat, er es beim Abfiltriren des Schwefels mit diesem auf dem Filter zurückliess.

A. Bernthsen [1]) sprach eine vom wirklichen Thatbestande nicht weit entfernte Vermuthung aus; ja er destillirte ebenfalls das flüssige Dinitro-Toluol im Vacuum und schied hierdurch Orthonitro-Toluol ab. Das Gemisch der Dinitro-Toluole konnte er aus Mangel an einer stark genug saugenden Luftpumpe, da die Wasserleitung zu wenig Druck hatte, nicht von einander trennen; hätte er anstatt der Destillation im Vaccum eine solche mit Wasserdämpfen benützt, so würde wohl er schon den richtigen Sachverhalt aufgeklärt haben.

Gelegentlich der Vorversuche für die eben beschriebenen Arbeiten und um zuweilen entstehende Zwischenpausen auszufüllen, habe ich noch folgenden Versuch angestellt:

Versuch über die Orientirungsweise der Benzoylgruppe in Ortho-Tuluidin.

Gleichzeitig mit den oben beschriebenen Versuchen über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Ortho-Toluidin studirte ich auch die Wirkung der in das Ortho-Toluidin eingeführten Benzoylgruppe auf eine neueintretende Nitrogruppe.

Nach dem schon vorgezeigten Wege stellte ich durch Kochen von Benzoylchlorid mit Ortho-Toluidin das Benzoyl-o-Toluidin dar. Dieses nitrirte ich genau in der schon beim Phtalyl-o-Toluid angegebenen Weise und er-

[1]) Berl. Ber. XV. 3016.

hielt so Nitro-Benzoyl-o-Toluid, welches aus Alkohol in weissen oder gelblichweissen filzigen Nadeln krystallisirt. Anscheinend sind zwei Isomere entstanden, welche durch 22—25maliges Umkrystallisiren aus Alkohol von einander getrennt wurden, der höchstschmelzende, weissfilzige Theil schmolz glatt bei 175—176° C., während der Schmelzpunkt des andern, in gelblichen Nadeln krystallisirten Theiles bei 145—146° C. lag.

Dieses Nitro-Benzoyl-o-Toluid (175—176° C.) versuchte ich nun zu verseifen. Alkoholisches Ammoniak wirkte schon in der Kälte darauf ein, und erhitzt man beide zusammen in einer Röhre etwa zwei Stunden lang im Wasserbade bei 100° C., so löst sich der ganze Inhalt der Röhre zu einer braunen Flüssigkeit. Nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre wird das überschüssige Ammoniak durch gelindes Erwärmen verjagt und Wasser zugesetzt. Hierbei scheidet sich das Nitro-Toluidin, etwas durch fremde Substanz verunreinigt ab. Es wird mit wenig salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, krystallisirt in gelben Nädelchen, und schmilzt bei 127—128° C. Dieses Präparat ist schon von Beilstein[1]) als 1. 2. 5. Nitro-Toluidin beschrieben. Aus dem andern bei 145 bis 146° C. schmelzenden Theile ist voraussichtlich auf analogem Wege ein neues 1. 2. 3. Nitro-Toluidin leicht darzustellen; ich behalte mir die Ausführung dieses Versuches noch vor.

Die Benzoylgruppe orientirt also unter diesen Umständen, soweit bis jetzt ersichtlich, in Ortho- und Para-Stellung zu sich.

---

[1]) Ann. 158, 345.

Vorliegende Arbeiten wurden theils im Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Darmstadt, theils im Chem. Laboratorium der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg ausgeführt, und ist es mir eine angenehme Pflicht meinen verehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. Ad. Claus und Willgerodt in Freiburg, sowie den Herren Professoren Dr. Städel und Dr. Ihle an dieser Stelle für die mir gewährten Belehrungen meinen besten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.